

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	16 FEB 2000
WIPO	PCT

#7

09/12/1999
CU

Bescheinigung

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Repairlösung zur Abdichtung von Bohrlöchern"

am 9. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 09 K 17/12 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 12. August 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

enzeichen: 198 56 729.4

Waasmaier

Patentanmeldung
Repairlösung zur Abdichtung von Bohrlöchern
H 3243

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel sowie ein Verfahren zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden und die Verwendung bestimmter Härtestabilisatoren enthaltender Kieselsole zu diesem Zweck.

Die Verfestigung oder Abdichtung von Fels, Lockergestein oder Böden ist ein regelmäßig notwendige Maßnahme im Bereich der Tiefbautechnik, z.B. zur Gebäudeunterfangung, zum Abdichten von Baugruben oder Deponien, im Tunnelbau und Kanalbau und insbesondere beim Erdreichaufschluß, wie der Erbohrung von Erdöl- oder Erdgaslagerstätten. Im letzten Fall steht das Abdichten von Bohrlöchern im Vordergrund. Bohrlöcher werden bis zum Erreichen einer Erdöl- Erdgas, oder im Brunnenbau, Wasser führenden Formation in das Erdreich getrieben. Das Loch wird durch einen Zementmantel gegen die Formation stabilisiert. Dieser Zementmantel wird im Bereich des Bohrlochgrunds aufgebrochen, so daß das zu fördernde Gut möglichst ungehindert aus der Formation in das Bohrloch übergehen kann. Neben Erdöl- oder Erdgas dringt aber auch Wasser in das Bohrloch ein welches über aufwendige Verfahren von dem gewünschten Fördergut abgetrennt werden muß. Man ist daher bemüht, das Eindringen von Wasser weitestmöglich zu verringern oder zu vermeiden und dichtet daher die wasserführenden Bereiche der Formation durch geeignete Bindemittel ab. Aber auch beim Schutz von agrarisch genutzten Flächen gegen Wind- oder Wassererosion ist die Verfestigung bzw. Abdichtung eine übliche Maßnahme.

In der Regel werden in der Tiefbautechnik Bindemittel wie Zement, Bitumen, Calciumsalze oder Wasserglas verwendet. Zement hat allerdings den Nachteil, daß die Teilchen häufig nicht klein genug sind, um auch in feine Risse oder Poren eindringen zu können, so daß ein unzureichender Abdicht- bzw. Verfestigungseffekt zu beobachten ist. Auch bei der Verwendung von Wassergläsern, bekanntlich eine wäßrige Lösung von Natriumsilicat, oder

von Mikrokieselsäuren, eine wäßrige Dispersion von amorphem Siliciumdioxid, beobachtet man nicht immer eine Abdichtung im gewünschten Umfang. Daher schlägt die EP 530 600 vor, Kieselsäuresole zur Abdichtung oder Verfestigung zu verwenden. Es handelt sich dabei um kolloidale Lösungen von amorphem Siliciumdioxid, welches eine Partikelgröße im Bereich von 7 bis 50 nm aufweist. Diese Kieselsäuresole vergelen in Gegenwart bestimmter Elektrolyte, beziehungsweise bei Veränderungen des pH-Werts der wäßrigen Sole. Das Gel wird durch Vernetzung der SiO_2 -Einheiten viskoser bis eine vollständige Verfestigung eingetreten ist. Elektrolyte, die eine Vergelung auslösen, sind in der Regel in dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material vorhanden. Es handelt sich dabei vorzugsweise um Salze des Aluminiums, Eisens, Calciums oder Magnesiums. Die EP 0 530 600 A1 schlägt aber vor, Kieselsole in Kombination mit einem Calcium-Donator einzusetzen, um eine möglichst schnelle Überführung des Sols in das Gel zu erreichen.

Nun hat die Anmelderin beobachtet, daß die Verwendung von Kieselsolen überraschenderweise nicht immer zu den gewünschten Abdicht- bzw. Verfestigungseffekten führt. Dies zeigt sich insbesondere bei der Abdichtung von Bohrlöchern gegen eindringendes Formationswasser. Dabei tritt nach Beobachtungen der Anmelderin häufig eine Freiwasserphase auf, wobei dies ein Indiz dafür ist, daß keine Vergelung und somit Abdichtung stattgefunden hat. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, geht die Anmelderin daher davon aus, daß, im Gegensatz zur Lehre der EP 0 530 600 A1 die Bildung von Erdalkalisilikaten und insbesondere von Calciumsilikat den Vergelungsprozess inhibieren können. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Abdichtung oder Verfestigung von, das auch in Gegenwart von Erdalkaliionen-haltigem Wasser durchgeführt werden kann.

Bei der Abdichtung von Bohrlöchern ist es außerdem häufig nicht erwünscht, eine schnelle Verfestigung des Bindemittels zu erzielen. Das Bindemittel wird über ein geeignetes Transportrohr unter Druck an den Bohrlochgrund transportiert und dort in die Formation gepreßt. Eine schnelle Verfestigung des Bindemittel würde dazu führen, daß das Mittel auch im Rohr selbst vergelt, was natürlich nicht erwünscht ist. Vielmehr soll der Vergelungseffekt soweit verzögert werden, daß durch Nachspülen, z.B. mit Wasser, das gesamte Bindemittel in die Formation gepreßt wird und die Vergelung und Verfestigung somit nur an den gewünschten Stellen erfolgt. Somit bestand eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur zeitlich verzögerten Verfestigung oder Abdichtung von Fels

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine Mischung aus wäßrigem Kieselsole und bestimmten Inhibitoren für Ca^{2+} -Ionen die oben gestellten Aufgaben löst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein wäßriges Mittel zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, wobei das Mittel 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das Mittel) in Form eines wäßrigen Kieselsoles und zusätzlich Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich generell sowohl zur Verfestigung als auch zur Abdichtung von jeder Art Fels, Lockergestein oder Böden, die in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen haltigem Wasser stehen. Typische Einsatzgebiete sind der Tiefbau, insbesondere im Tunnel- und Brunnenbau und beim Erdschichtaufschluß, insbesondere bei der Abdichtung von Bohrlöchern, genauer Bohrlochwänden, gegen eindringendes Formationswasser.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten neben Wasser als Trägerflüssigkeit Kieselsole, die amorphes SiO_2 in Mengen von 2 bis 60 Gew.-%, berechnet als Trockenmasse und bezogen auf das Sol, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Mittel werden aber Kieselsole mit 25 bis 50 Gew.-% amorphem SiO_2 bevorzugt. Das amorphe SiO_2 liegt in Form untereinander unvernetzter, kugelförmiger Einzelteilchen vor, die an der Oberfläche durch Hydroxylgruppen stabilisiert sind. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser liegt im Bereich von 1 bis 150 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 70 und insbesondere im Bereich von 5 bis 40 nm. Die spezifische Oberfläche der Kieselsole liegt im Bereich von 50 bis 700 m^2/g gemessen nach BET-Methode. Aufgrund der kolloidalen Verteilung der Teilchen beobachtet man bei Kieselsole keine Sedimentation der Teilchen. Die Sole können daher jahrelang gelagert werden. In der Regel werden wäßrige Kieselsole verwendet. Es ist aber auch möglich, amorphes SiO_2 in anderen Lösungsmitteln, beispielsweise Aceton oder kurzkettigen organischen Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol, in Sole zu überführen (vergl. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seiten 456 bis

463, Weinheim 1982). Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten aber ausschließlich wäßrige Kieselsole.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten insgesamt, also unter Einbeziehung des Wasseranteils der Kieselsole, zwischen 60 und 98 Gew.-% und insbesondere zwischen 60 und 80 Gew.-% Wasser, das vorzugsweise nur geringe Anteile an Elektrolyten, beispielsweise zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-% enthält. Vorzugsweise ist das Wasser frei von Elektrolyten. Unter Elektrolyten werden hier insbesondere Kationen ein- und zweiwertiger Alkali- und Erdalkalitionen, also Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen verstanden. Wäßrige Kieselsole der oben beschriebenen Art sind in den Mittel zu 20 bis 60 Gew.-% enthalten. Zu der Mischung aus Kieselöl und Wasser werden erfindungsgemäß sogenannte Härtestabilisatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm gegeben. Bei Härtestabilisatoren handelt es sich um Verbindungen, die in der Lage sind in unterstöchiometrischen Mengen die bekannt dafür sind, die Ausfällung von Härtebildnern aus übersättigten wäßrigen Lösungen vollständig und dauerhaft zu verhindern. Insofern war es überraschend, daß der Zusatz dieser Verbindungen nur zu einer verzögerten Vergelung der Kieselsole führt und diese nicht dauerhaft unterbindet. Als Härtebildner fungieren hauptsächlich Erdalkali-Ionen, insbesondere Calcium- und Magnesium-Ionen („Threshold-Effekt“). Einzelheiten finden sich in **Römpps Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, 1994, auf den Seiten 5000 bis 5002.**

In den erfindungsgemäßen Mitteln sind als Härtestabilisatoren Verbindungen aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen enthalten. Auch die Salze dieser Verbindungen sind geeignet. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die Härtestabilisatoren aus der Gruppe Aminotris-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonobutan-tricarbonsäure, Polyacrylsäure, Polyasparaginsäure, Polymaleinsäure oder deren Derivate, oder Mischungen dieser Substanzen enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die als Härtestabilisatoren Tetrakis-[(Phosphonomethyl)-imino]-bis-[2.1-ethandiyl-nitrido-bis-methylen]-phosphonsäure und/oder dessen Salze enthalten.

Bevorzugte Mischungen dieser Stabilisatoren enthalten beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure Natrium-Salz und Polyacrylsäure oder 1-Hydroxyethan-1,1-

Einsatzkonzentration der Härtestabilisatoren liegt zwischen 0,01 und 400 ppm und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 200 ppm, und insbesondere zwischen 1 und 100 ppm, jeweils bezogen auf Aktivsubstanz Härtestabilisator.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich im Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, indem man das zu verfestigende oder abzudichtende Material mit einer wäßriges Kieselol enthaltenden Lösung sowie Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Kontakt bringt.

Vorzugsweise werden dazu wäßrige Kieselsole verwendet, die zu 20 bis 60 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das wäßrige Sol) enthalten. In der Regel wird das Mittel dazu unter Druck in das abzudichtende oder zu verfestigende Material gepreßt. Gleichzeitig oder zeitversetzt nach der Behandlung mit dem Kieselol erfolgt dann der Zusatz der Härtestabilisatoren. Dabei werden vorzugsweise solche Mengen eingesetzt, daß die Konzentration der Stabilisatoren, bezogen auf die wäßrige Kieselollösung, im Bereich von 0,01 bis 400 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 200 und insbesondere von 1 bis 100 ppm liegen.

Besonders bevorzugt ist es, das erfindungsgemäße Verfahren zum Abdichten von unterirdischen Formationen, insbesondere von Bohrlöchern zu verwenden. Die Kieselol/Wasser/Stabilisatoren-Mischung wird dazu mit geeigneten Pumpen durch das Förderrohr an die Bohrlochsole gepumpt, wobei ein solcher Druck ausgeübt wird, daß das Mittel möglichst tief in die Formation eindringt. Anschließend wird mit Wasser nachgespült, bis das Mittel vollständig aus dem Rohr entfernt worden ist. In diesem Zusammenhang zeigt sich ein weitere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da das verwendete Mittel erst mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung vergelt. Vorzugsweise verfestigt sich das Mittel unter den Temperatur-, pH- und Druckverhältnissen an der Bohrlochsole erst 30 bis 60 Minuten nachdem es mit dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material und damit auch mit dem Ca^{2+} Ionen-haltigen Wasser in Kontakt gebracht worden ist. Die Temperaturen an der Bohrlochsole liegen üblicherweise im Bereich von 30 bis 200 °C, in Abhängigkeit von der Tiefe. Der Druck beträgt, ebenfalls tiefenabhängig, typischerweise zwischen 10 und 500 bar.

Die jeweils geeignete Konzentration der Stabilisatoren kann in Abhängigkeit von der Ca^{2+} -Ionenkonzentration des Wassers, mit dem sich das zu verfestigende oder abzudichtende Material in Kontakt befindet, gewählt werden. Es hat sich gezeigt, daß das in den erfindungsgemäßen Mitteln die Härtestabilisatoren vorzugsweise in solchen Mengen enthalten sein sollten, daß, bezogen auf ein vorgegebenes Volumen, das Gewichtsverhältnis von Ca^{2+} -Ionen zu den Härtestabilisatoren im Bereich von 0,5 bis 5,0 liegt. Die Menge an Ca^{2+} -Ionen läßt sich dabei problemlos über die Bestimmung der Wasserhärte errechnen.

Das Wasser, das mit dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material in Kontakt steht, weist in der Regel einen Gehalt an Ca^{2+} -Ionen von größer 2 mmol/l vorzugsweise größer 4 mmol/l auf. Typische Ca^{2+} -Konzentrationen liegen im Bereich von 3 bis 8 mmol/l. Der pH-Wert des Formationswassers liegt in der Regel im sauren bis schwach alkalischen Bereich, also zwischen 6 und 9. Es hat sich gezeigt, daß eine Verringerung des pH-Wertes auf Werte von 2 bis 5 generell die Vergelung verhindern kann. Es ist daher bevorzugt, daß erfindungsgemäße Verfahren bei pH-Werten zwischen 6 und 9 durchzuführen bzw. die erfindungsgemäßen Mittel durch Zusatz von Säuren oder Basen so zu formulieren, daß ihr pH-Wert in dem genannten Bereich liegt.

Weiterhin wird die Verwendung von Mitteln gemäß der obigen Beschreibung zum Verfestigen oder Abdichten von Fels, Lockergestein oder Böden welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, beansprucht.

Beispiele

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden wie folgt bestimmt: 11 g eines Kiesel sols (Köstrosol® 0830 der Firma Chemiewerk Bad Köstritz) wurden mit 40 g vollentsalztem Wassers vermischt und dem Sol anschließend Härtestabilisatoren in unterschiedlichen Mengen zugegeben. Zu dieser Mischung wurde dann zwischen 0,7 und 1,0 ml einer Calciumchloridlösung (Konzentration an Ca^{2+} -Ionen: 28200 ppm) getropft und anschließend für 15 Minuten auf 100 °C erwärmt. Das Gefäß wurde zum Abkühlen ohne Rühren stehen gelassen. Nach 30 Minuten wurde visuell der Vergelungsgrad bestimmt.

Es wurde folgende Bewertung vorgenommen:

zu 100 % fest	++
zu 80 bis fast 100 % fest	+
weniger als 80 % fest	-

Es wurden folgende Härtestabilisatoren untersucht:

- A: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
- B: Amino-tris-(methylenphosphonsäure)
- C: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure Di-Natriumsalz
- D: Mischung aus B und C sowie Polyacrylsäure

Die Stabilisatoren wurden in Form handelsüblicher, wäßriger Lösungen eingesetzt (alles Produkte der Fa. Henkel):

- A: 60 Gew.-% Aktivsubstanz (Turpinal® SL)
- B: 50 Gew.-% Aktivsubstanz (Turpinal® D2)
- C: 10 Gew.-% Aktivsubstanz (Turpinal® -2-NZ)
- D: 30 Gew.-% Aktivsubstanz (Fostex® 617 B)

Die Angaben der Tabelle 1 beziehen sich auf Aktivsubstanz.

Die Ergebnisse der Versuche sind in **Tabelle 1** wiedergegeben.

Tabelle 1

Nr.	Stabilisator	Stabilisator- konzentration [ppm]	CaCl ₂ - Lösung [ml]	Ca ²⁺ -Gehalt in der Lösung [Gew.-%]	Gewichtsver- hältnis Ca ²⁺ /Stabilisator [g/g]	Vergelung nach 30 Minuten
1	A	0,1	0,8	0,04	0,7	++
2	A	0,2	0,8	0,04	1,0	++
3	B	0,3	0,8	0,04	1,4	+
4	B	0,3	0,7	0,04	2,0	++
5	C	0,7	1,0	0,06	1,3	++
6	C	0,7	1,0	0,06	1,5	+
7	D	0,7	1,0	0,06	4,0	++

Es wurde weiterhin Versuche bei erhöhtem Druck und Temperatur durchgeführt, um die Bedingungen an der Bohrlochsole zu simulieren. Jeweils 5 g eines 50 Gew.-%igen wäßrigen Kieselsocks wurden mit 45 g Wasser verdünnt und anschließend durch Zugabe einer CaCl₂-Lösung (0,04 Gew.-% Ca²⁺) ein bestimmtes Gewichtsverhältnis Ca²⁺/SiO₂ eingestellt. Das System wurde dann in einem Autoklaven bei 10 bar Druck (Stickstoffatmosphäre) 30 Minuten auf 150 °C erwärmt und dann zwei Stunden bei diesen Bedingungen belassen. Die Ergebnisse der visuellen Begutachtung der Lösungen sind in der **Tabelle 2** wiedergegeben:

Tabelle 2

Lösung	Ca/SiO ₂ [Gew.-%]	Effekt
8	0,005	dünnflüssig
9	0,010	leichte Vergelung
10	0,020	Gelbildung
11	0,030	Gelbildung

Es wurden nun unter den angegebenen Bedingungen unterschiedliche Mengen des **Stabilisators D** der Lösung 10 zugesetzt. Es zeigte sich, daß bei Zusatz von 100 und 200 ppm Stabilisator eine zeitverzögerte Vergelung nach drei Stunden eintrat. Bei höheren

erhöhtem Druck und Temperatur das erfindungsgemäße Verfahren zu einer gewünschten zeitverzögerten Vergelung der KieselsoL-Lösungen führt.

Patentansprüche

1. Wäßriges Mittel zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, wobei das Mittel 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das Mittel) in Form eines wäßrigen Kieselols) enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Härtestabilisatoren ausgewählt sind aus der Gruppe Aminotris-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonobutan-tricarbonsäure, Polyacrylsäure oder Mischungen dieser Substanzen.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es die Härtestabilisatoren in Konzentrationen von 0, 1 bis 200 ppm und vorzugsweise 1 bis 100 ppm enthält.
4. Verfahren zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich im Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, indem man das zu verfestigende oder abzudichtende Material mit einer wäßriges Kieselol enthaltenden Lösung sowie Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Kontakt bringt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** wäßrige Kieselsole verwendet werden, die 20 bis 60 Gew.-% SiO_2 , vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-% SiO_2 (jeweils Trockensubstanz bezogen auf das wäßrige Sol) enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Härtebildner in solchen Mengen zugesetzt werden, daß deren Konzentration in der wäßrigen Kieselsole Lösung zwischen 0,01 und 400 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 200 und insbesondere 1 bis 100 ppm beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich das zu verfestigende oder abzudichtende Material in Kontakt mit Wasser befindet, das eine Ca^{2+} -Ionen-Konzentration von mehr als 2 mmol/l aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zur Abdichtung unterirdischer Formationen, vorzugsweise von Bohrlöchern, verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abdicht- oder Verfestigungseffekt 30 bis 60 Minuten nach Inkontaktbringen des Mittels mit dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material eintritt.
10. Verwendung von Mitteln gemäß der Ansprüche 1 bis 3 zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden.

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein wäßriges Mittel zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, wobei das Mittel 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das Mittel) in Form eines wäßrigen Kiesel sols enthält, und weiterhin Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen, in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm.

THIS PAGE BLANK (USPTO)